

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-263716

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int.Cl.

C07C311/16
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 05-311775

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 13.12.1993

(72)Inventor : EICHHORN MATHIAS DR
BUHR GERHARD

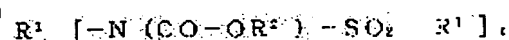
(30)Priority

Priority number : 92 4242051 Priority date : 14.12.1992 Priority country : DE

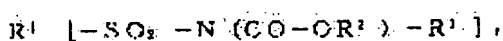
(54) N,N-DISUBSTITUTED SULFONAMIDE COMPOUND AND RADIATION-SENSITIVE MIXTURE
PREPARED USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the compounds which are suitable for a positive type mixture having a high sensitivity to chemical radiation particularly to short wave chemical radiation and acid-cleavable and can be easily prepared at a low cost at the same time.



CONSTITUTION: The compounds are N,N-disubstituted sulfonamide represented by formulae I or II (wherein (n) is 1 to 4; R1 is alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl when (n)=1, alkane, cycloalkane, mono- or poly-nuclear aromatic compound which is non-condensed or condensed when (n)=2 to 4; R2 is alkyl, alkenyl or aralkyl; R3 is nonsubstituted or substituted alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl). The compounds of formulae I or II as (A) compounds which form acids under influence of a chemical radiation and as (B) acid cleavable compounds whose cleavage products have a higher solubility in an aqueous-alkaline developer than the starting substance, and (C) a polymeric binder which is insoluble in water and soluble or swellable in aqueous alkaline solutions are formulated thereby preparing the radiation-sensitive mixture.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263716

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 311/16		7419-4H		
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/039				
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-311775

(22)出願日 平成 5 年(1993)12月13日

(31)優先権主張番号 P 4 2 4 2 0 5 1. 2

(32)優先日 1992年12月14日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル
ト・アム・マイン (番地なし)

(72)発明者 マティアス、アイヒホルン

ドイツ連邦共和国ニーデルンハウゼン、ア
ム、フェルゼンケラー、33アー

(72)発明者 ゲルハルト、ブール

ドイツ連邦共和国ケーニヒシュタイン、
アム、エルトベールシュタイン、28

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 N, N-二置換スルホンアミド化合物およびその化合物を使用して製造された放射線感応性混合物

(57)【要約】 (修正有)

ビフェニルがある。

【目的】 オフセット印刷板およびフォトレジストの製造に特に好適である化合物ならびにその混合物の提供。

【構成】 一般式

$$R^1 [-N(CO-OR^2) - SO_2 - R^3] \quad (I)$$

または

$$R^1 [-SO_2 - N(CO-OR^2) - R^3] \quad (II)$$

のN, N-二置換スルホンアミド化合物ならびに、

a) 化学線放射の影響下で酸を形成する化合物、

b) 酸により開裂し得る化合物であって、その開裂生成物その出発化合物よりが水性-アルカリ性現像剤中で高い溶解性を有する化合物、および

c) 水には不溶であるが、アルカリ水溶液中に可溶であるか、または少なくとも膨潤し得る重合体バインダーを含む放射線感応性混合物であって、化合物

b) が一般式 I または II のスルホンアミド化合物である混合物。一般式 I と II の化合物の具体例にはそれぞれN-メチル-N-tert-ブチルオキシカルボニル-p-トリルスルホンアミドと4, 4'-ビス(N-n-プロピル-N-tert-ブチルオキシカルボニル-スルホンアミド)

【特許請求の範囲】

【請求項1】式

$R^1 [-N(CO-OR^2) - SO_2 - R^3]$ 。(I)

または

$R^1 [-SO_2 - N(CO-OR^2) - R^3]$ 。(II)

のN、N-二置換スルホンアミド

(式中、 R^1 は、 $n=1$ に対しては、($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、($C_1 \sim C_{10}$) シクロアルキル、($C_6 \sim C_{14}$) アリールまたは($C_7 \sim C_{10}$) アラルキル基であり、アルキルを含む基中の個々のメチレン基は所望によりヘテロ原子により置換されており、 $n=2, 3$ または4 に対しては、($C_1 \sim C_{10}$) アルカンまたは($C_1 \sim C_7$) シクロアルカンの n 価の基であり、 n 価の($C_1 \sim C_{10}$) アルカン基中の個々のメチレン基は所望によりヘテロ原子により、($C_1 \sim C_7$) シクロアルキレン基により、またはフェニレンにより置換されているか、あるいは非縮合または縮合の単核または多核($C_6 \sim C_{18}$) 芳香族化合物の n 価の基であり、 R^2 は($C_1 \sim C_{11}$) アルキル、($C_1 \sim C_{11}$) アルケニルまたは($C_1 \sim C_{11}$) アラルキル基であり、 R^3 は非置換または置換($C_1 \sim C_6$) アルキル、($C_1 \sim C_6$) シクロアルキル、($C_6 \sim C_{14}$) アリールまたは($C_7 \sim C_{10}$) アラルキル基であり、 n は1~4の整数である。)

【請求項2】基 R^1 において、3個までのメチレン基が、ヘテロ原子、特に酸素原子、によりシクロアルキレンおよび/またはフェニレンにより置換されている、請求項1に記載のスルホンアミド。

【請求項3】 $n=1$ または2である、請求項1または2に記載のスルホンアミド。

【請求項4】基 R^1 が、 $n=2$ に対して、式-A-X-B-を有し、ここでXはC-C単結合、メチレン基または酸素原子であり、AおよびBは、互いに独立して、アリーレン、特にオルト-、メタ-またはパラ-フェニレン、またはシクロアルカンジイル、特にシクロヘキサンジイル、である、請求項1に記載のスルホンアミド。

【請求項5】 R^2 が、イソプロピル、sec-ブチルまたはt-ブチル基である、請求項1に記載のスルホンアミド。

【請求項6】a) 化学線放射の影響下で酸を形成する化合物、

b) 酸により開裂し得る化合物であって、その開裂生成物が水性-アルカリ性現像剤中でその出発化合物よりも高い溶解性を有する化合物、および

c) 水には不溶であるが、アルカリ水溶液中に可溶であるか、または少なくとも膨潤し得る重合体状有機バインダー

を含んでなる放射線感応性混合物であって、酸により開裂し得る化合物b) が請求項1~5のいずれか1項に記載のN、N-二置換スルホンアミドであることを特徴とする放射線感応性混合物。

【請求項7】酸を形成する化合物a) の比率が、混合物中の固体の総重量に対して0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%、である、請求項6に記載の放射線感応性混合物。

【請求項8】酸により開裂し得る化合物b) の比率が、混合物中の固体の総重量に対して5~50重量%、好ましくは10~30重量%、である、請求項6に記載の放射線感応性混合物。

【請求項9】重合体状バインダーc) の比率が、混合物中の固体の総重量に対して30~90重量%、好ましくは55~80重量%、である、請求項6に記載の放射線感応性混合物。

【請求項10】支持体および放射感応性層を含む記録材料であって、前記層が請求項6~9のいずれか1項に記載の放射線感応性混合物を含むことを特徴とする記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】a) 化学線放射の影響下で酸を形成する化合物、

b) 酸により開裂し得る化合物であって、その開裂生成物が水性-アルカリ性現像剤中でその出発化合物よりも高い溶解性を有する化合物、および

c) 水には不溶であるが、アルカリ水溶液中に可溶であるか、または少なくとも膨潤し得る重合体状バインダーを含む放射線感応性混合物に関するものである。

【0002】オフセット印刷版およびフォトレジストの製造には、基材および放射感応性層を含んでなる記録材料が特に好適である。

【0003】ポジ型放射感応性記録層、すなわち照射された区域における溶解性が照射されていない区域における溶解性よりも大きい層は、公知である。その様な層における感光性成分としては、オルト-ナフトキノンジアドが特に広く使用されている。しかし、これらの層の感光性は一般的に十分ではない。

【0004】対照的に、いわゆる「化学的に強化された」混合物は、量子収率が1より大きいので、より高い感光性を示す。ポジ型の「化学的に強化された」混合物は、一般的に酸形成化合物および酸により開裂し得る化合物を含み、その開裂生成物は元の化合物よりも水性アルカリ現像剤に対する溶解性が高い。

【0005】これまで使用されている酸により開裂し得る化合物は、ヒドロキシルまたはアミノ成分として芳香族化合物(US-A 3779778号明細書)およびオルトエステルおよびアミドアセタール(DE-B 2610842号明細書)を含む単量体および重合体アセタールおよびO、N-アセタールである。放射感応性ポジ型混合物は、重合体オルトエステル(EP-B 0022571号明細書)、重合体脂肪族アセタール(DE-A 2718254号明細書)、エノールエーテル(EP-B 0006627号明細書)およびN-アシ

ルイミノ炭酸エステル (EP-B 0006626号明細書) を使用しても得られる。この種の混合物は、開裂反応を開始させるために、光化学的に発生させ酸だけではなく、水をも必要とするので、実際の用途において問題が生じる。その上、これらの化合物の多くは容易に入

手できない。
【0006】照射により酸を生じる化合物を含み、懸垂した、酸に敏感な α -ブトキシカルボニルまたは α -ブトキシカルボニルオキシ基を有する重合体をも含むポジ型放射線感応性混合物はEP-A 0102450号明細書およびEP-A 0366590号明細書に記載されている。類似の、ただし該重合体の代わりに酸に敏感な基を有する低分子量化合物を含む混合物はEP-A 0249139に開示されている。一般的に分子量が1000未満である低分子量化合物における酸に敏感な基としては、特に α -ブトキシ、 α -ブトキシカルボニル、 α -ブトキシカルボニルオキシ、1-メチル-1-フェニルエトキシカルボニルおよびトリメチルシリルオキシ基が開示されている。その様な系は開裂反応に水を必要としないが、欠点が無い訳でもない。例えば、こ

これらの系は比較的高い「ダークアブレーション」(dark ablation)を示す、すなわち現像剤に対する放射感応性層の溶解度が非露光区域においても比較的高く、そのために露光区域と非露光区域の間の差が乏しくなる。
【0007】本発明の目的は、化学線放射、特に短波長化学線放射に、対して高い感度を有するポジ型の混合物に特に好適であり、同時に簡単に、安価に製造することができる、酸により開裂し得る化合物を提供することである。

【0008】この目的は本発明により、式
 $R^1 [-N(CO-OR^2) - SO_2 - R^3]$ 。(I)
または
 $R^1 [-SO_2 - N(CO-OR^2) - R^3]$ 。(II)
(式中、 R^1 は、 $n=1$ に対しては、 $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル、 $(C_1 \sim C_{10})$ シクロアルキル、 $(C_1 \sim C_{11})$ アリールまたは $(C_1 \sim C_{10})$ アラルキル基であり、アルキルを含む基中の個々のメチレン基は所望によりヘテロ原子により置換されており、 $n=2, 3$ または4に対しては、 $(C_1 \sim C_{10})$ アルカンまたは $(C_1 \sim C_7)$ シクロアルカンの n 価の基であり、 n 価の $(C_1 \sim C_{10})$ アルカン基中の個々のメチレン基は所望によりヘテロ原子により、 $(C_1 \sim C_7)$ シクロアルキレン基により、またはフェニレンにより、置換されているか、あるいは非縮合または縮合の単核または多核 $(C_1 \sim C_{11})$ 芳香族化合物の n 価の基であり、 R^2 は $(C_1 \sim C_{11})$ アルキル、 $(C_1 \sim C_{11})$ アルケニルまたは $(C_1 \sim C_7)$ アラルキル基であり、 R^3 は非置換または置換 $(C_1 \sim C_7)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_7)$ シクロアルキル、 $(C_1 \sim C_{11})$ アリールまたは $(C_1 \sim C_{10})$ アラルキル基であり、 n は1~4の整数である。)のN、N

-二置換スルホンアミド化合物を提供することにより達成される。

【0009】基 R^1 では、3個までのメチレン基がヘテロ原子、シクロアルキレンおよび/またはフェニレンにより置換されているのが好ましい。可能なヘテロ原子は特に酸素である。 $n=1$ または2である化合物が一般的に好ましい。 $n=2$ に対しては、好ましい基 R^1 は式 $-A-X-B-$ を有し、ここでXはC-C単結合、メチレン基または酸素原子であり、AおよびBは、互いに独立して、アリーレン、特にオルト-、メタ-またはパラ-フェニレン、またはシクロアルカンジイル、特にシクロヘキサンジイル、である。

【0010】式IまたはIIを有する本発明の化合物は、N-置換スルホンアミド化合物を、触媒量の有機塩基、例えば4-ジメチルアミノピリジン、の存在下で、アルコール成分として基 $-OR^2$ を含む活性化炭酸エステルと反応させることにより製造できる。

【0011】N-置換スルホンアミドは、公知の方法により、スルホン酸および第一級アミンから製造することができる。式IおよびIIの、 $n=1$ の化合物を製造するにはモノアミンを使用し、式Iの $n=2, 3$ または4の化合物を製造するにはジアミン、トリアミンまたはテトラアミンを使用する。この反応にはスルホン酸をそのままではなく、より反応性の高い、いわゆる「活性化した」形で使用する。これらの化合物には、特にハロゲン化スルホン、とりわけ塩化スルホン、がある。

【0012】好ましいモノアミンは、1~12個、特に好ましくは1~6個、の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のアルキルアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、sec-ブチルアミン、イソブチルアミン、 α -ブチルアミン、ペンチルアミン、1-メチルブチルアミン、2-メチルブチルアミンおよびヘキシルアミンである。また、3~12個、特に好ましくは5~8個、の炭素原子を有するシクロアルキルアミン、例えばシクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミンおよびシクロオクチルアミンも好ましい。芳香族モノアミンの中では、6~15個の炭素原子を有するアミンが好ましく、それらの芳香族部分は特にハロゲン原子、アルキルまたはアルコキシ基で置換することができる。好ましい芳香族アミンの例としては、アニリン、4-メチルアニリン、4-エチルアニリン、4-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、4-エトキシアニリン、4-フェノキシアニリン、ナフチルアミン、ビフェニルアミン、1-および2-アミノアントラセンおよび9-アミノフェナントレンがある。アラルキルアミンの中で、7~20個の炭素原子を有する化合物が好ましい。これらの化合物は芳香族アミンと同様に置換されていてもよい。それらの例としては、ベンジルアミン、4-メトキシベンジルアミン、2, 2-および3, 3-ジ

フェニルプロピルアミンがある。

【0013】好ましいジアミンは、直鎖または分枝鎖の、2~20個の炭素原子を有するアルキレンジアミンであるが、これは置換されていてもよい。さらに、個々のメチレン基もヘテロ原子、特に酸素、により置換されていてよい。関連する例としては、エチレンジアミン、プロパン-1, 3-ジアミン、ブタン-1, 3-および-1, 4-ジアミン、ペンタン-1, 5-ジアミン、ヘキサン-1, 6-ジアミン、4, 9-ジオキサドデカン-1, 12-ジアミンおよび4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 13-ジアミンがある。また、3~13個の炭素原子を有するシクロアルキレンジアミン、例えばシクロペンタン-1, 2-および-1, 3-ジアミン、シクロヘキサン-1, 2-, -1, 3-および-1, 4-ジアミンおよびメチレン-ビス-シクロヘキサン-4, 4'-ジイルジアミンも好ましい。好ましい芳香族ジアミンは6~15個の炭素原子を有するジアミンで、例えばオルト-, メタ-およびパラ-フェニレンジアミン、2-メチル-パラ-フェニレンジアミン、ベンジジン、ナフタレン-1, 2-, -1, 3-, -1, 4-, -1, 5-, -2, 3-, -2, 4-および-2, 5-ジアミン、アントラセンジアミン、アクリジン-3, 6-ジアミンおよびフェナントレン-9, 10-ジアミンである。

【0014】テトラアミンの例はビフェニルテトラアミンである。

【0015】式IおよびIIのn=1である本発明による化合物の製造に好ましいスルホン酸は、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ペルフルオロプロパンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ペルフルオロオクタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、パラートルエンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸であり、式IIのnが2, 3または4である化合物の製造には、特にヘキサンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンジ-、トリ-およびテトラスルホン酸、ビフェニルジスルホン酸および4, 4'-オキシ-ビス-ベンゼンスルホン酸である。

【0016】いわゆる「活性化された炭酸エステル」は、N-置換スルホンアミドを $-CO-OR^2$ でアシル化できる化合物である。これらの化合物は、特に、二炭酸ジアルキル(=ピロ炭酸ジアルキルエステル)である。特に好ましいのは二炭酸ジ-*t*-ブチル(=O[C(O₂)-(CH₂)₃])₂)である。

【0017】N-置換スルホンアミドと活性化炭酸エステルの反応は、反応混合物の他の成分と不可逆的な反応を起こさない溶剤中で、N-置換スルホンアミドのモル量に対して0.01~10モル%、好ましくは0.05~2モル%、の有機塩基の存在下で行うのが好まし

い。該塩基は好ましくは第三級アミン、例えばジアルキルアミノピリジン、である。好適な溶剤は、特にテトラヒドロフラン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ブタノン(=メチルエチルケトン)である。N-置換スルホンアミドおよび有機塩基を溶解した形で最初に導入し、この混合物に活性化された炭酸エステルを徐々に加えるのが有利であることが分かった。反応は一般的に0~80°C、好ましくは10~50°C、の温度で行う。次いで反応混合物を水中に注ぎ込み、沈殿物を濾過し、乾燥させるか、あるいは減圧下で単純に揮発性成分を除去することにより、反応生成物を十分な純度で分離することができる。必要であれば、再結晶、再沈殿、蒸留により、あるいは分取クロマトグラフィー法により、さらに精製することができる。

【0018】本発明はさらに、

- 化学線放射の影響下で酸を形成する化合物、
- 酸により開裂し得る化合物であって、その開裂生成物が水性-アルカリ性現像剤中でその出発化合物よりも高い溶解性を有する化合物、および
- 水には不溶であるが、アルカリ水溶液中に可溶であるか、または少なくとも膨潤し得る重合体状バインダーを含む放射線感応性混合物であって、酸により開裂し得る化合物b)が式IまたはIIのN, N-二置換スルホンアミド化合物である混合物を提案するものである。

【0019】化学線放射の影響下で好ましくは強酸を形成する化合物a)としては、特に、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびヨードニウム塩、ハロゲン化合物、o-キノンジアジドスルホクロリド、エステルおよびアミドおよび有機金属/有機ハロゲンの組合わせが好適である。該ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびヨードニウム化合物は、原則として、有機溶剤に可溶なそれらの塩の形で、特にスルホン酸塩、とりわけトリフルオロメタンスルホン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩またはヘキサフルオロヒ酸塩の形で使用する。しかし、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジドスルホン酸のハロゲン化物、エステルおよびアミドを使用することもできる。しかし、o-キノンジアジドを照射することにより形成されるインデンカルボン酸の酸性度は、十分な画像形成にはほとんど適していない。したがって、この群の中で、照射により3つの酸機能が形成されるので、比較的大きな強化ファクターが得られる1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホニルクロリドが好ましい。最後に、好適な酸形成剤には、有機ハロゲン化合物、例えば炭素原子または芳香族環の上に1個より多いハロゲン原子を有する化合物も含まれる。該ハロゲン含有化合物のスペクトル感度は、それ自体公知の増感剤により増加させることができる。特に好適な酸形成剤の例は、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、4-ジ-プロピルアミ

7
ノベンゼンジアゾニウムのテトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩およびトリフルオロメタンスルホン酸塩、2,5-ジ-エトキシ-4-*p*-トリルメルカプトベンゼンジアゾニウムのテトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩およびトリフルオロメタンスルホン酸塩、4-アニリノベンゼンジアゾニウムの硫酸塩および4-ジエチルアミノベンゼンジアゾニウムのトリフルオロメタンスルホン酸塩、ならびに実施例の項に記載の化合物である。4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3,4,5-トリメトキシステリル)-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシステリル)-6-(3,3,3-トリクロロプロベニル)-2-ピロン、2-トリクロロメチルベンズイミダゾール、2-トリプロモメチルキノリン-4-オン、2,4-ジメチル-1-トリプロモアセチルベンゼン、3-ニトロ-1-トリプロモアセチルベンゼン、4-ジプロモアセチル安息香酸、1,4-ビス-ジプロモメチル-ベンゼン、置換4,6-ビス-トリクロロメチル-*s*-トリアジン、例えば2-(6-メトキシナフタレン-2-イル)-、2-ナフタレン-1-イル、2-ナフタレン-2-イル、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフタレン-1-イル]-、2-ベンゾピラン-3-イル、2-フェナントレン-9-イルおよび2-(4-メトキシアントラセン-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-*s*-トリアジンおよびトリス-ジプロモメチル-*s*-トリアジンを使用することもできる。

【0020】混合物中の酸形成剤a)の比率は混合物の組成により異なる。混合物中の固体の総重量に対して約0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%で、良好な結果が得られている。特に厚さが10μmを超える複写層の場合、比較的少量の酸形成剤を使用するのが有利である。

【0021】酸により開裂し得る重合体b)の比率は、混合物中の固体の総重量に対して一般的に約5~50重量%、好ましくは10~30重量%、である。

【0022】本発明による、酸により開裂し得る化合物に加えて、混合物中には他の物質も存在できる。これらの物質は、特に α -ブトキシカルボニル基を含む重合体である。しかし、その様な酸により開裂し得る他の化合物を含む混合物は一般的に好ましくない。

【0023】特に好適な重合体状バインダーc)はフェノール樹脂、特にクレゾール-ホルムアルデヒドノラック(融点がDIN53181により105~120℃)およびフェノール-ホルムアルデヒドノラック(融点がDIN53181により110~120℃)、である。

【0024】バインダーの種類および量は用途により異なるが、混合物中の固体の総重量に対して好ましくは30~90重量%、特に好ましくは55~80重量%、で

ある。

【0025】酸の作用によりアルカリ溶解性が増加するバインダーも、本発明の混合物中に使用できる。その様なバインダーは、例えばポリヒドロキシステレンであって、そのフェノール性OH基は、アルカリ溶解性を下げる、酸に敏感な基を備えている。本発明による化合物は、混合物の感光性に悪影響を及ぼさず、ダークアブレーションを著しく低下させる。

【0026】他のアルカリ可溶性樹脂、例えばメタクリル酸およびメタクリル酸メチル、酢酸ビニルおよびクロトン酸、ならびに無水マレイン酸およびスチレンから得られる共重合体も、同様にバインダーとして好適である。

【0027】さらに、他の多くの樹脂、好ましくはビニル重合体、例えばポリ(酢酸ビニル)、ポリアクリル酸エステル、ポリ(ビニルエーテル)、およびポリ(ビニルピロリドン)、も同時に使用できるが、これらの樹脂はモノマーにより変性してあってもよい。これらの樹脂の最も有利な比率は使用上の必要条件および現像条件に対する影響により異なる。その比率は一般的に、混合物中の固体の総重量に対して20重量%以下である。

【0028】特殊な要件、例えばたわみ性、接着性または光沢、を満たすために、放射線感応性混合物はさらにポリグリコール、セルロース誘導体、例えばエチルセルロース、湿潤剤、染料および細かく分散した顔料、の様な物質を含んでもよい。特に有用であることが分かっている染料は、特にカルビノール塩基の形のトリフェニルメタンである。各成分の最も有利な量的比率はそれぞれの場合に対して実験により容易に見出だすことができる。

【0029】最後に、本発明は基材および本発明の混合物を含む放射線感応性層を含む記録材料にも関する。記録材料は通常、基材を混合物の溶液で被覆することにより製造される。

【0030】本発明の放射線感応性混合物に好適な溶剤は、(イ)ケトン、例えばメチルエチルケトン、(ロ)塩素化炭化水素、例えばトリクロロエチレンや1,1,1-トリクロロエタン、(ハ)アルコール、例えば*n*-プロパノール、(ニ)エーテル、例えばテトラヒドロフラン、(ホ)グリコールエーテル、例えばエチレングリコールモノエチルエーテル、および(ヘ)エステル、例えば酢酸ブチル、である。また、特殊な目的のために溶剤、例えばアセトニトリル、ジオキサンまたはジメチルホルムアミド、をさらに含むことができる混合物を使用することも可能である。原則的に、層の成分と不可逆的に反応しないすべての溶剤を使用することができる。しかし、溶剤は、意図する塗布方法、層の厚さおよび乾燥装置を考慮して選択されるべきである。実験的な量で約5μmまでの薄い層は、好ましくはスピンコーティングにより塗布する。60μmを超える層厚は、固体含有量

が約40%までの溶液を、回転ディスクに1回塗布することにより、またはドクターナイフを使用することにより、達成できる。両面コーティングは好ましくは浸し塗りにより行い、表面を急速に乾燥させるのが有利であり、これは低沸点溶剤を使用して行うことで達成される。細片状の基材にはシートダイスを使用してコーティング溶液をスプレーすることにより、あるいはローラーを使用して塗布することができる。各種の板、例えば亜鉛または多金属板、はカーテンコーティングにより被覆することができる。

【0031】他のポジ型層、特にオナフトキノンジアジド系の層と比較して、本発明の混合物の感光性は厚さによりあまり変化しないので、より厚い層を形成することもできる。厚さが100 μm 以上の層を露光および処理することも可能である。

【0032】層厚が10 μm を超える場合に好適な基材はプラスチックシートであり、これは転写層のための一時的な基材として役立つ。この目的およびカラーシートには、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート製、のシートが好ましい。しかし、ポリオレフィン、例えばポリプロピレン、のシートも同様に好適である。層の厚さが10 μm 未満である場合、使用するフィルム基材は通常は金属である。オフセット印刷板は、機械的に、または電気化学的に粗面化し、所望によりアノード処理したアルミニウムを使用して製造できるが、そのアルミニウムは化学的に前処理（例えばポリビニルホスホン酸、ケイ酸塩またはリン酸塩で）することができる。また、最上層としてCu/Crまたは黄銅/Crを有する多金属板も好適である。凸版印刷板の製造には、本発明の混合物から製造した層を亜鉛またはマグネシウム板、またはパウダーレスエッチングにはそれらの市販の微結晶合金に、あるいはエッチング可能なプラスチック、例えばポリオキシメチレン、に塗布することができる。ロトグラビアまたはハーフトーン版用には、これらの層が、良好な密着性および銅またはニッケル表面上の耐侵食性のために好適である。同様に、これらの層はフォトレジストおよび化学研削にも使用できる。

【0033】最後に、絶縁板の片面または両面を銅で被覆したプリント回路基板、所望により前処理して密着性を強化したガラスまたはセラミック材料、およびとりわけ、所望により表面に窒化物または酸化物の層を有することがあるシリコンウエハー、上に、直接、または一時的な基材から乾燥した層を転写することにより、コーティングを施すことができる。さらに、木、織物、および投影により画像形成するのが好ましく、アルカリ性現像剤に対して耐性がある多くの材料、の表面に被覆することができる。

【0034】コーティングは、通常の装置を使用し、通常の条件下で乾燥させることができる。コーティングは100℃前後の温度に、短時間ならば120℃までの温

度に、放射線感応性が失われることなく、耐えることができる。

【0035】照射は、通常の放射線光源、例えば管状ランプ、パルス状発光キセノンランプ、金属ハロゲン化物でドーピングした高圧水銀蒸気ランプおよびカーボンアークランプ、を使用して行うことができる。さらに、従来の投影拡大装置で、金属フィラメントランプの下で照射することができる、あるいは通常の電球を使用して接触露光することもできる。あるいは、レーザーの干渉光で照射を行うこともできる。この目的に好適なレーザーは、高出力短波長レーザー、例えば193~633nmの光を発生する、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ダイレーザー、ヘリウム-カドミウムレーザーおよびエキシマレーザーである。レーザーは通常、コンピュータ制御でラスタまたはストローク状に記録層を通過させ、像様に照射する。

【0036】電子線の照射によっても画像形成することができる。電子線は、他の多くの有機材料と同様に、本発明による混合物を完全に分解し、次いで架橋させることができるので、非照射区域を溶剤により、あるいはバターンを使用せずに露光し、現像することにより陰画像を形成することができる。電子線の強度がより低い、および/またはその書き込み速度が高い場合、電子線は反対に溶解度が高い方向で画像形成効果を有する、すなわち照射された層の部分を現像剤により除去することができる。選択すべき最も好ましい状態は実験により容易に決定することができる。

【0037】像様に露光または照射した層は、必要であれば熱的な二次処理の後、市販のナフトキノンジアジド層およびフォトレジスト用の現像剤と事実上同じ現像剤で除去することができ、これらの新規な層は、それらの複写条件に関する限り、従来の手段、例えば現像剤やプログラム化したスプレー現像装置、に効果的に適合させることができる。現像剤水溶液は、例えばアルカリ金属のリン酸塩、ケイ酸塩または水酸化物を含み、さらに湿潤剤ならびに少量の有機溶剤を含むこともできる。場合により、水性アルカリ現像剤の代わりに、有機溶剤または有機溶剤と水の混合物を現像剤として使用することもできる。しかし、好ましい現像剤はアルカリ水溶液である。

【0038】最も有利な現像剤は、それぞれの場合の層で実験することにより決定できる。必要であれば、現像を機械的に補助することもできる。印刷中の強靱性および浸出剤、補正剤およびUV光硬化性インクに対する耐性を高めるには、現像した板を短時間高温で加熱するとよい。

【0039】

【実施例】以下に、本発明のN、N-二置換スルホンアミド化合物、それらの合成、およびそれらを使用して製造した好ましい感光性混合物の例を説明するが、本発

11

12

明はそれらの例に限定されるものではない。例中、pbwは重量部を表す。

【0040】例1~18

N-置換スルホンアミド1 molおよび4-ジメチルアミノピリジン0.02 molを酢酸エチルまたはテトラヒドロフラン700 mlに溶解させる。この溶液に、攪拌しながら室温で、二炭酸ジ-t-ブチルn molを酢酸エチル*

*またはテトラヒドロフラン300 mlに溶解させた溶液を30分間かけて滴下して加える。反応が完了した後、溶剤を減圧下で除去するか、あるいは反応溶液を水中に注ぎ込んで生じた沈殿を吸引濾別し、乾燥することにより、生成物を分離する。この方法により、表1に示すN, N-二置換スルホンアミドが得られる。

【0041】

表1

本発明のN, N-二置換スルホンアミド

例	式	R ¹	R ²	R ³	n	mp (°C)
1	I	メチル	t-Bu	p-トリル	1	72-73
2	I	n-プロピル	t-Bu	p-トリル	1	43-44
3	I	n-ブチル	t-Bu	p-トリル	1	51-52
4	I	フェニル	t-Bu	p-トリル	1	122-123
5	I	フェニル	t-Bu	メチル	1	109-110
6	I	フェニル	t-Bu	2-ナフチル	1	152-153
7	I	フェニル	t-Bu	1-ナフチル	1	82-83
8	II	ビフェニル- 4,4'-ジイル	t-Bu	n-プロピル	2	153-154
9	II	ナフタレン- 1,5-ジイル	t-Bu	フェニル	2	251-252
10	II	ビフェニル- 4,4'-ジイル	t-Bu	フェニル	2	223-224
11	II	オキシビフェニル- 4,4'-ジイル	t-Bu	ベンジル	2	131-132
12	II	ビフェニル- 4,4'-ジイル	t-Bu	ベンジル	2	246-249
13	I	ブタン- 1,4-ジイル	t-Bu	p-トリル	2	132-133
14	I	p-フェニレン	t-Bu	p-トリル	2	277-278
15	I	オキシビフェニル- 4,4'-ジイル	t-Bu	p-トリル	2	163
16	I	4,9-ジオキサ ドデカン- 1,12-ジイル	t-Bu	p-トリル	2	84-85
17	I	4,7,10-トリオキサ トリデカン- 1,13-ジイル	t-Bu	p-トリル	2	オイル
18	I	メチレン-ビス- シクロヘキサン 4,4'-ジイル	t-Bu	p-トリル	2	174-175

【0042】例19

ノボラック

6.50 pbw

それぞれの場合に、表1に示す

N, N-二置換スルホンアミドの1種類

2.50 pbw

4-p-トリルメルカプト-2,5-ジエトキシベンゼン

ジアソニウムのヘキサフルオロリン酸塩

0.50 pbw

クリスタルバイオレットベース

0.08 pbw

メチルエチルケトン

175 pbw

を含むコーティング溶液を、電気化学的に活性化し、アノード処理したアルミニウムの板にスピンコーティングし、乾燥オープン中、100℃で乾燥させて、乾燥後の層厚1.8~2.0μmによる。これらの板を110cmの距離から5kWハロゲン化金属ランプの下で、濃度ス*

メタケイ酸ナトリウム・9H₂O
リン酸三ナトリウム・12H₂O
無水リン酸一ナトリウム
脱イオン水

5.5 pbw
3.4 pbw
0.4 pbw
90.7 pbw

【0043】写真原画の十分な陽画像が得られる。化合物8、9、12または16を使用すると、画像の品質がやや劣っていた。

※【0044】例20~27

電気化学的に活性化し、アノード処理したアルミニウムの板に

バインダー (BM)

6.50 pbw

N, N-二置換スルホンアミド

2.50 pbw

4-p-トリルメルカプト-2, 5-

ジエトキシベンゼンジアゾニウムのヘキサフルオロリン酸塩

0.50 pbw

クリスタルバイオレットベース

0.08 pbw

メチルエチルケトン

175 pbw

を含んでなる溶液をスピンコーティングし、乾燥オープン中で100℃に加熱し、層厚1.9μmをとす。この板を110cmの距離から5kWハロゲン化金属ランプの下で、濃度ステップ0.15で13段を有するハーフトーンステップウェッジを通して露光し、次いで100℃で30秒間加熱し、例19に組成を示す水性アルカリ★

★現像剤中で30秒間現像する。すべての場合で、写真原画の陽画像が得られる。表2は、ハーフトーンウェッジの4段目がオープンの状態で板上に再現される露光時間を示すが、公知のフォトレジストと比較して本発明による感光性層が著しく高い光感度を示すことが分かる。

【0045】

表2

例	表1に示す スルホンアミド	露光時間 (秒)	バインダー
20	2	40	ノボラック
21	4	40	ノボラック
22	6	55	ノボラック
23	6	40	ポリ-3-メチル-p- ヒドロキシスチレン
24	1	45	モノメタクリル酸ビロ カテコールおよびスチレン から得られる共重合体
25	7	65	ノボラック
26	17	40	ノボラック
27	1	30	ノボラック
比較*	-	75	ノボラック

* 標準ポジ型印刷板に商品名「オザゾール P61」(ヘキストAG)を使用した

【0046】例28

この例は、本発明による混合物のポジ型オフセット印刷板製造における適性を示すものである。

☆

☆【0047】電気化学的に活性化し、アノード処理したアルミニウムの板に

ノボラック

7.00 pbw

N-t-ブトキシカルボニル-N-フェニル

ナフタレン-2-スルホンアミド (表1の例6)

2.00 pbw

4-p-トリルメルカプト-2, 5-

ジエトキシベンゼンジアゾニウムのヘキサフルオロリン酸塩

0.50 pbw

15

クリスタルバイオレットベース
メチルエチルケトン

を含んでなる溶液をスピンコーティングし、乾燥オープン中で100℃に加熱し、層厚1.9μmをとす。この板を110cmの距離から5kWハロゲン化金属ランプの下で、濃度ステップ0.15で13段を有するハーフトーンステップウェッジを通して30秒間露光し、次いで100℃で1分間加熱し、例19に組成を示す水性アルカリ現像剤中で30秒間現像する。この様にして得られたポジ型印刷版はオフセット印刷機械で90,000*10

ポリヒドロキシスチレン(MW4500)2pbwを

二炭酸ジ-tert-ブチル1pbwと

反応させることにより得られるバインダー

N,N-二置換スルホンアミド

酸供与体2,5-ジエトキシ-4-(p-トリルメルカプト)-

ベンゼンジアゾニウムのヘキサフルオロリン酸塩

クリスタルバイオレットベース

メチルエチルケトン

を含んでなる溶液をスピンコーティングし、循環乾燥オープン中で100℃に加熱し、層厚1.9μmをとす。この板を110cmの距離から5kWハロゲン化金属ランプの下で、濃度ステップ0.15で13段を有するハーフトーンステップウェッジを通して露光し、次いで※

16

0.08 pbw

175 pbw

*部を超える良品質の印刷を行う。

【0048】例29~32

これらの例は、本発明による化合物を加えることにより、光感度は変わらずに、複写層のダークアブレーションが低下することを示すものである。

【0049】電気化学的に活性化し、アノード処理したアルミニウムの板に

8.00 pbw

1.00 pbw

0.50 pbw

0.08 pbw

175 pbw

※100℃で1分間加熱し、例19に組成を示す水性アルカリ現像剤中で30秒間および270秒間現像する。結果は表3に示す通りである。
【0050】

表3

本発明による化合物による複写層のダークアブレーションの低下

例	表1のスルホンアミド	オープンハーフトーン ステップウェッジ		線(μ)	
		30秒	270秒	30秒	270秒
29	1	3	5	15	20
30	4	3	4	15	20
31	2	3	5	15	20
32	3	3	5	15	20
比較*	-	3	6	15	20

*この層(比較層)では、本発明による化合物を比率を対応するより高いバインダーの比率で置き換えた。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第2区分
 【発行日】平成13年8月28日(2001. 8. 28)

【公開番号】特開平6-263716
 【公開日】平成6年9月20日(1994. 9. 20)
 【年通号数】公開特許公報6-2638
 【出願番号】特願平5-311775
 【国際特許分類第7版】

C07C 311/16
 G03F 7/004 503
 7/039
 H01L 21/027

【F I】

H01L 21/30 301 R
 C07C 311/16
 G03F 7/004 503
 7/039

【手続補正書】

【提出日】平成12年10月20日(2000. 10. 20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】式

$R^1 [-N(CO-OR^2) - SO_2 - R^3]$ 。(I)
 または $R^1 [-SO_2 - N(CO-OR^2) - R^3]$ 。
 (II) の N, N-二置換スルホンアミド(式中、 R^1 は、 $n=1$ に対しては、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、 $(C_3 \sim C_{10})$ シクロアルキル、 $(C_6 \sim C_{14})$ アリールまたは $(C_7 \sim C_{20})$ アラルキル基であり、アルキルを含む基中の個々のメチレン基は所望によりヘテロ原子により置換されており、 $n=2, 3$ または 4 に対しては、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルカンまたは $(C_3 \sim C_7)$ シクロアルカンの n 価の基であり、 n 価の $(C_3 \sim C_{20})$ アルカン基中の個々のメチレン基は所望によりヘテロ原子により、 $(C_3 \sim C_7)$ シクロアルキレン基により、またはフェニレンにより置換されているか、あるいは非縮合または縮合の単核または多核 $(C_6 \sim C_{18})$ 芳香族化合物の n 価の基であり、 R^2 は $(C_1 \sim C_{11})$ アルキル、 $(C_3 \sim C_{11})$ アルケニルまたは $(C_3 \sim C_{11})$ アラルキル基であり、 R^3 は非置換または置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_3 \sim C_6)$ シクロアルキル、 $(C_6 \sim C_{14})$ アリールまたは $(C_7 \sim C_{20})$ アラルキル基であり、 n は $1 \sim 4$ の整数である。)

【請求項2】基 R^1 において、3個までのメチレン基

が、ヘテロ原子、特に酸素原子、によりシクロアルキレンおよび/またはフェニレンにより置換されている、請求項1に記載のスルホンアミド。

【請求項3】 $n=1$ または 2 である、請求項1または2に記載のスルホンアミド。

【請求項4】基 R^1 が、 $n=2$ に対して、式 $-A-X-B-$ を有し、ここで X は $C-C$ 単結合、メチレン基または酸素原子であり、 A および B は、互いに独立して、アリーレン、特にオルト、メタまたはパラフェニレン、またはシクロアルカンジイル、特にシクロヘキサンジイル、である、請求項1に記載のスルホンアミド。

【請求項5】 R^2 が、イソプロピル、sec-ブチルまたはt-ブチル基である、請求項1に記載のスルホンアミド。

【請求項6】a) 化学線放射の影響下で酸を形成する化合物、

b) 酸により開裂し得る化合物であって、その開裂生成物が水性-アルカリ性現像剤中でその出発化合物よりも高い溶解性を有する化合物、および

c) 水には不溶であるが、アルカリ水溶液中に可溶であるか、または少なくとも膨潤し得る重合体状有機バインダー

を含んでなる放射線感応性混合物であって、酸により開裂し得る化合物b) が請求項1~5のいずれか1項に記載のN, N-二置換スルホンアミドであることを特徴とする放射線感応性混合物。

【請求項7】酸を形成する化合物a) の比率が、混合物中の固体の総重量に対して0.1~20重量%である、請求項6に記載の放射線感応性混合物。

【請求項8】酸により開裂し得る化合物b) の比率が、

混合物中の固体の総重量に対して5～50重量%である、請求項6に記載の放射線感応性混合物。

【請求項9】重合体状バインダーc)の比率が、混合物中の固体の総重量に対して30～90重量%である、請求項6に記載の放射線感応性混合物。

【請求項10】支持体および放射感応性層を含む記録材料であって、前記層が請求項6～9のいずれか1項に記載の放射線感応性混合物を含むことを特徴とする記録材料。